

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 457 823**

51 Int. Cl.:

D01F 6/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2008 E 08863125 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2242878**

54 Título: **Proceso para hilado de UHMWPE, hilos multifilamento de UHMWPE producidos por el mismo y su utilización**

30 Prioridad:

17.12.2007 EP 07024437

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

29.04.2014

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**MARISSEN, ROELOF y
SIMMELINK, JOSEPH ARNOLD PAUL MARIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 457 823 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para hilado de UHMWPE, hilos multifilamento de UHMWPE producidos por el mismo y su utilización.

5 La invención se refiere a un proceso de hilado en gel para producir un hilo multifilamento de polietileno de peso molecular ultraelevado y alta resistencia a la tracción (UHMWPE) que comprende filamentos de dtex ultra-bajo y a un hilo multifilamento de UHMWPE producido por el mismo. La invención se refiere adicionalmente a productos que comprenden dichos hilos.

Un proceso de hilado en gel para producir hilos multifilamento de UHMWPE que tienen una elevada resistencia a la tracción es conocido por ejemplo por EP 1.699.954. El proceso descrito en dicho documento comprende los pasos de:

- 10 a) preparación de una solución de un UHMWPE en un disolvente;
- b) hilado a través de una hilera y en un espacio de aire la solución del paso a) para formar filamentos fluidos, conteniendo la hilera orificios de hilado múltiples y en donde cada orificio de hilado comprende al menos una zona con una disminución gradual de diámetro y en donde el diámetro aguas abajo del orificio de hilado del que es expedida la solución al espacio de aire está comprendido entre 0,1 y 1,5 mm;
- 15 c) estirado de los filamentos fluidos con una ratio de estirado fluido $DR_{\text{fluido}} = DR_{\text{sp}} \times DR_{\text{ag}}$, en donde DR_{sp} y DR_{ag} son las ratios de estirado en los orificios de hilado y en el espacio de aire, respectivamente; y
- d) enfriamiento de los filamentos fluidos para formar filamentos de gel que contienen disolvente; y
- 20 e) retirada al menos parcial del disolvente remanente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos, antes, durante o después del estirado de los filamentos sólidos con una ratio de estirado $DR_{\text{sólido}}$ de al menos 4.

Los hilos multifilamento de UHMWPE producidos por dicho proceso presentaban resistencias a la tracción tan altas como 5 GPa; sin embargo, los hilos contenían filamentos relativamente gruesos, en el campo de 1 dtex.

25 Un proceso de hilado en gel en el cual se producen hilos multifilamento de UHMWPE con resistencia a la tracción relativamente alta, que contienen sin embargo filamentos más delgados del mismo, es conocido por ejemplo por la Patente China No. 1.400.342, en lo sucesivo CN 1.400.342. Dicha publicación da a conocer a la vez un proceso de hilado en fusión y un proceso de hilado en gel. Con referencia al proceso de hilado en gel, una solución que contiene entre 4 y 15% en peso de un UHMWPE con peso molecular entre 1×10^6 y 6×10^6 g/mol se hila a través de una hilera con orificios de hilado de diámetro comprendido entre 0,6 y 1 mm para formar filamentos fluidos. Los filamentos fluidos se estiran ratios de estirado de 35 como máximo según su Ejemplo 1. La ratio de hilado máxima total alcanzada para un filamento hilado en gel era aproximadamente 390. Según la publicación referida, para una solución de UHMWPE de alta concentración, es decir alrededor de 15% en peso, debería aplicarse una ratio de estirado fluido baja a fin de prevenir la rotura de los filamentos, y para una solución de UHMWPE diluida, es decir alrededor de 4% en peso, la ratio de estirado fluido puede incrementarse, siendo el máximo alcanzado aproximadamente 35, es decir, según el Ejemplo 1 utilizando una solución de UHMWPE de concentración 7% en peso. Según CN 1.400.342, por estirado ulterior por encima de los límites indicados, no es posible obtener filamentos de UHMWPE con una estructura que tenga un "grado apropiado de enmarañamientos macromoleculares". En ausencia del grado apropiado de enmarañamiento, los filamentos obtenidos son difíciles de estirar más, explicando también esto la baja ratio de estirado total alcanzada en estas condiciones. Se obtuvieron hilos multifilamento de UHMWPE que tenían resistencias a la tracción tan altas como 4,3 GPa, y que contenían filamentos que tenían un dtex no menor que 0,55 (0,5 den).

30

35

40

Un proceso adicional de hilado en gel para obtención de hilos multifilamento de UHMWPE que comprenden filamentos que tienen sin embargo un dtex ultra-bajo es conocido por la Publicación de Patente Japonesa No. 2000/226721, en lo sucesivo JP 2000/226721. El proceso de hilado en gel dado a conocer en dicho documento utilizaba diámetros aún más pequeños para los orificios de hilado de la hilera, en el intervalo de 0,3-0,5 mm. Los filamentos fluidos extrudidos se estiraban con una ratio de estirado de 50, y una vez más, después de convertirse en filamentos sólidos, hasta una ratio total de estirado de aproximadamente 200. Los filamentos de UHMWPE obtenidos tenían un dtex tan bajo como 0,121. Sin embargo, la resistencia a la tracción del hilo multifilamento que comprendía estos filamentos era bastante baja, a saber, no mayor que 3,2 GPa. Un inconveniente adicional del proceso es una productividad reducida, dado que la cantidad de solución de UHMWPE hilada a través de los orificios de hilado está limitada por su diámetro muy pequeño.

45

50

Por tanto, no es en absoluto trivial para una persona experta en la técnica obtener hilos multifilamento de UHMWPE que comprendan filamentos con dtex ultra-bajo y que tengan una alta resistencia de los mismos a la tracción. Y aún más, es difícil diseñar un proceso de fabricación de aquéllos, que tenga una productividad satisfactoria.

El objeto de la invención es proporcionar hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel que tienen una alta resistencia a la tracción y comprenden filamentos de dtex ultra-bajo, combinación que no es conseguida por ninguno de los hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel existentes, y por un proceso para la preparación de los mismos. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un proceso de este tipo que tiene productividad satisfactoria.

El objeto propuesto fue alcanzado con un proceso de hilado en gel **caracterizado por que** los filamentos fluidos se estiran con una ratio de estirado fluido DR_{fluido} de al menos 450, con la condición de que DR_{ag} es al menos 30.

Sorprendentemente, se encontró que con el proceso de la invención, se obtenían hilos multifilamento de UHMWPE nuevos que tenían una resistencia a la tracción de al menos 3,5 GPa y que comprenden filamentos con un dtex no mayor que 0,5; una combinación que, con arreglo al conocimiento de los inventores, no se había alcanzado nunca hasta ahora y que en sí mismo era inesperada.

Sorprendentemente, se encontró también que en el proceso de la invención, la cantidad de roturas de hilo que ocurrían cuando se hilaban los filamentos de UHMWPE de dtex ultra-bajo debido al desgarro de dichos filamentos en la hilera era reducida. La baja cantidad de roturas de hilo contribuía positivamente a la productividad del proceso.

La solución de UHMWPE se prepara preferiblemente con una concentración comprendida entre 1 y 20% en peso, más preferiblemente entre 2 y 15% en peso, más preferiblemente aún entre 3 y 10% en peso, muy preferiblemente entre 4 y 8% en peso, prefiriéndose una concentración menor cuanto mayor es la masa molar del UHMWPE.

El UHMWPE tiene preferiblemente una viscosidad intrínseca (IV), como se mide en solución en decalina a 135°C, de al menos 3 dl/g, preferiblemente al menos 5 dl/g, más preferiblemente al menos 7 dl/g, aún más preferiblemente al menos 9 dl/g, muy preferiblemente al menos 11 dl/g. Preferiblemente, la IV es como máximo 40 dl/g, más preferiblemente como máximo 30 dl/g, aún más preferiblemente como máximo 25 dl/g, todavía más preferiblemente como máximo 20 dl/g, y muy preferiblemente como máximo 15 dl/g.

El UHMWPE puede ser cualquier UHMWPE adecuado para procesos de hilado en gel. Preferiblemente, el UHMWPE es un polietileno lineal con menos de una ramificación por cada 100 átomos de carbono, y preferiblemente menos de una ramificación por cada 300 átomos de carbono. Por ramificación, conocida también como cadena lateral, se entiende en esta memoria una ramificación de la cadena principal de UHMWPE, conteniendo preferiblemente dicha ramificación entre 1 y 10 átomos de carbono, más preferiblemente entre 1 y 8, aún más preferiblemente entre 1 y 6. El polietileno lineal puede contener adicionalmente hasta 5% molar de uno o más comonómeros, tales como alquenos como propileno, buteno, penteno, 4-metilpenteno u octeno y también preferiblemente menos de 5% en peso, más preferiblemente menos de 3% en peso de aditivos habituales, tales como antioxidantes, estabilizadores térmicos, colorantes, promotores de flujo, etc.

En una realización preferida, el UHMWPE contiene al menos 0,2, más preferiblemente al menos 0,3 por cada 1000 átomos de carbono, grupos alquilo C1-C4 como cadenas laterales. La cantidad de grupos alquilo es preferiblemente como máximo 20, más preferiblemente como máximo 10, aún más preferiblemente como máximo 5, todavía más preferiblemente como máximo 3, y muy preferiblemente como máximo 1,5 por cada 1000 átomos de carbono. Los grupos alquilo son preferiblemente grupos metilo o etilo, más preferiblemente grupos metilo. El UHMWPE puede ser un solo grado de polímero, pero también una mezcla de dos o más grados de polietileno diferentes, v.g. que difieren en IV o distribución de masa molar, y/o tipo y número de comonómeros o grupos laterales.

Para preparar la solución de UHMWPE, puede utilizarse cualquier método conocido en la técnica y cualquiera de los disolventes conocidos adecuados para hilado en gel del UHMWPE. Ejemplos adecuados de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, v.g. octano, nonano, decano y parafinas, con inclusión de isómeros de los mismos; fracciones de petróleo, aceite mineral; queroseno; hidrocarburos aromáticos, v.g. tolueno, xileno, y naftaleno, con inclusión de derivados hidrogenados de los mismos, v.g. decalina y tetralina; hidrocarburos halogenados, v.g. monoclorobenceno; y cicloalcanos o cicloalquenos, v.g. careno, fluoreno, canfeno, mentano, dipenteno, naftaleno, acenaftaleno, metilciclopentadieno, triciclododecano, 1,2,4,5-tetrametil-1,4-ciclohexadieno, fluorenona, naftindano, tetrametil-p-benzodiquinona, etilfluoreno, fluoranteno y naftenona. Pueden utilizarse también combinaciones de los disolventes arriba enumerados para hilado en gel del UHMWPE, haciéndose referencia también a la combinación de disolventes por simplicidad como disolvente. En una realización preferida, el disolvente de elección no es volátil a la temperatura ambiente, v.g. aceite de parafina. Se encontró también que el proceso de la invención es especialmente ventajoso para disolventes relativamente volátiles a la temperatura ambiente, como por ejemplo decalina, tetralina y grados de queroseno. En la realización más preferida, el disolvente de elección es decalina.

Según la invención, la solución de UHMWPE se conforma en filamentos fluidos por hilado de dicha solución a través de una hilera que contiene orificios de hilado múltiples. Como se utiliza en esta memoria, el término "filamento fluido" se refiere a un filamento de tipo fluido que contiene una solución de UHMWPE en el disolvente utilizado para

preparar dicha solución de UHMWPE, obteniéndose dicho filamento fluido por extrusión de la solución de UHMWPE a través de la hilera, siendo la concentración del UHMWPE en los filamentos fluidos extrudidos igual o aproximadamente igual que la concentración de la solución de UHMWPE antes de la extrusión. Por hilera que contiene orificios de hilado múltiples se entiende en esta memoria una hilera que contiene preferiblemente al menos 5 orificios de hilado, más preferiblemente al menos 10, aún más preferiblemente al menos 25, todavía más preferiblemente al menos 50, y muy preferiblemente al menos 100. Preferiblemente, la hilera contiene como máximo 3000, más preferiblemente como máximo 1000, y muy preferiblemente como máximo 500 orificios de hilado.

Preferiblemente, la temperatura de hilado está comprendida entre 150°C y 250°C, seleccionándose más preferiblemente por debajo del punto de ebullición del disolvente de hilado. Si, por ejemplo, se utiliza decalina como disolvente de hilado, la temperatura de hilado es preferiblemente como máximo 180°C, más preferiblemente como máximo 175°C, muy preferiblemente como máximo 170°C y preferiblemente al menos 115°C, más preferiblemente al menos 120°C, muy preferiblemente al menos 125°C. En el caso de parafina, la temperatura de hilado es preferiblemente inferior a 200°C, más preferiblemente entre 130°C y 195°C.

Preferiblemente, la velocidad de hilado es al menos 1 m/min, más preferiblemente al menos 3 m/min, aún más preferiblemente al menos 5 m/min, todavía más preferiblemente al menos 7 m/min, y muy preferiblemente al menos 9 m/min. Preferiblemente, la velocidad de hilado es como máximo 20 m/min, más preferiblemente como máximo 18 m/min, aún más preferiblemente como máximo 16 m/min, todavía más preferiblemente como máximo 14 m/min, y muy preferiblemente como máximo 12 m/min. Sorprendentemente, se observó que puede utilizarse una velocidad de hilado y tasa de estirado relativamente mayores para formar y estirar los filamentos de UHMWPE de la invención en comparación con procesos conocidos de producción de filamentos de UHMWPE con dtex ultra-bajo. Esto dio como resultado una capacidad de producción incrementada y un tiempo de producción reducido, haciendo por consiguiente el proceso de la invención más atractivo económicamente. Por velocidad de hilado se entiende en esta memoria la velocidad en metros por minuto (m/min) de los filamentos fluidos extrudidos que salen de la hilera. Por tasa de estirado se entiende en esta memoria la ratio de estirado dividida por el tiempo necesario para alcanzar dicha ratio de estirado.

Según la invención, cada orificio de hilado tiene una geometría que comprende al menos una zona, llamada también zona de contracción, que es una zona con una reducción gradual de diámetro. Preferiblemente, la disminución gradual de diámetro tiene un ángulo de cono de al menos 10°, más preferiblemente al menos 15°, más preferiblemente aún al menos 30°, y todavía más preferiblemente al menos 45°. Con preferencia, el ángulo de cono es como máximo 75°, más preferiblemente como máximo 70°, aún más preferiblemente como máximo 65°. Con ángulo de cono se entiende en esta memoria el ángulo máximo entre las tangentes a superficies de paredes opuestas de la zona de contracción. Por ejemplo, para una zona de contracción cónica o ahusada, el ángulo de cono entre las tangentes es constante, mientras que para un tipo de zona de contracción denominado de trompeta, el ángulo de cono entre las tangentes disminuirá con el diámetro decreciente. En el caso de una zona de contracción de tipo vaso de vino, el ángulo entre las tangentes pasa por un valor máximo. Debido a la presencia de dicha disminución gradual, se alcanza una ratio de estirado DR_{sp} en el orificio de hilado. DR_{sp} es la ratio de la velocidad de flujo de la solución a la sección transversal inicial y a la sección transversal final de la zona de contracción, que es equivalente a la ratio de las áreas de sección transversal respectivas. Por ejemplo, en el caso de una zona de contracción que tenga la forma de un tronco de un cono circular, DR_{sp} es la ratio entre el cuadrado de los diámetros de las secciones transversales inicial y final de la zona de contracción.

El diámetro del orificio de hilado se entiende en esta memoria como el diámetro efectivo, es decir para orificios de hilado no circulares o de forma irregular, la distancia máxima entre los límites exteriores del orificio de hilado.

Preferiblemente, las áreas de sección transversal inicial y final, o los diámetros respectivos de la zona de contracción de las mismas, se seleccionan para dar una DR_{sp} de al menos 5, más preferiblemente al menos 10, aún más preferiblemente al menos 15, todavía más preferiblemente al menos 20, aún más preferiblemente al menos 25, todavía más preferiblemente al menos 30, y aún más preferiblemente al menos 35, siendo muy preferiblemente al menos 40.

Con preferencia, el orificio de hilado comprende además aguas arriba y/o aguas abajo de una zona de contracción, una zona de diámetro constante igual al diámetro de la sección transversal correspondiente de la zona de contracción, teniendo la zona de diámetro constante una ratio longitud/diámetro de preferiblemente como máximo 50, más preferiblemente como máximo 30, aún más preferiblemente como máximo 20, y todavía más preferiblemente como máximo 10. Más preferiblemente, su ratio longitud/diámetro es al menos 2, aún más preferiblemente al menos 4, y muy preferiblemente al menos 5.

Preferiblemente, el diámetro aguas abajo del orificio de hilado del que se expide la solución al espacio de aire está comprendido entre 0,1 y 1,5 mm, más preferiblemente entre 0,1 y 1,2 mm, más preferiblemente entre 0,1 y 0,9 mm, aún más preferiblemente entre 0,1 y 0,8 mm, todavía más preferiblemente entre 0,1 y 0,7 mm, aún más

preferiblemente entre 0,1 y 0,5 mm, todavía más preferiblemente entre 0,1 y 0,45 mm, y muy preferiblemente entre 0,2 y 0,45 mm.

5 Los filamentos fluidos formados por hilado de la solución de UHMWPE a través de la hilera se extruden pasando a un espacio de aire, y luego a una zona de enfriamiento desde la cual son recogidos sobre un primer rodillo conducido. Los filamentos fluidos se estiran en el espacio de aire con una ratio de estirado DR_{ag} de al menos 30 por selección de una velocidad angular del primer rodillo conducido de tal modo que la velocidad periférica de dicho rodillo excede de la tasa de flujo de la solución de UHMWPE expedida por la hilera. La ratio de estirado en el espacio de aire, DR_{ag} , es preferiblemente al menos 40, más preferiblemente al menos 50, aún más preferiblemente al menos 60, y muy preferiblemente al menos 80.

10 De acuerdo con la invención, los filamentos fluidos se estiran con una ratio de estirado fluido total $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de al menos 450, preferiblemente al menos 475, más preferiblemente al menos 500, aún más preferiblemente al menos 550, todavía más preferiblemente al menos 600, aún más preferiblemente al menos 650, todavía más preferiblemente al menos 700, y muy preferiblemente al menos 800. Sorprendentemente, se encontró que era posible someter los filamentos fluidos de UHMWPE en el proceso de la invención a una DR_{fluido} mayor que la que era posible hasta ahora en procesos de producción de filamentos con dtex ultra-bajo, mientras se mantenía la existencia de roturas al mismo nivel. Además, por aumento de la DR_{fluido} podrían haberse obtenido filamentos con dtex aún más bajo. Se demostró también que una DR_{fluido} alta era beneficiosa para la resistencia a la tracción de los filamentos.

15 Se encontró que la utilización de una ratio de estirado fluido total demasiado alta conducía a un aumento en la rotura de filamentos. Por tanto, en una realización preferida, los filamentos fluidos se estiran con una ratio de estirado fluido total $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$ de como máximo 1200, preferiblemente como máximo 1000, más preferiblemente como máximo 900, por ejemplo como máximo 800.

En una realización preferida, DR_{sp} está comprendida entre 5 y 20, más preferiblemente entre 5 y 15, mientras que la DR_{ag} se incrementa para producir un valor DR_{fluido} de al menos 450. Se encontró que estos son los valores óptimos para dichas ratios de estirado a fin de conseguir las ventajas del proceso de la invención.

25 La longitud del espacio de aire es preferiblemente al menos 1 mm, más preferiblemente al menos 3 mm, aún más preferiblemente al menos 5 mm, todavía más preferiblemente al menos 10 mm, aún más preferiblemente al menos 15 mm, todavía más preferiblemente al menos 25 mm, aún más preferiblemente al menos 35 mm, aún más preferiblemente al menos 45 mm, muy preferiblemente al menos 55 mm. La longitud del espacio de aire es preferiblemente como máximo 200 mm, más preferiblemente como máximo 175 mm, aún más preferiblemente como máximo 150 mm, todavía más preferiblemente como máximo 125 mm, aún más preferiblemente como máximo 105 mm, todavía más preferiblemente como máximo 95 mm, y muy preferiblemente como máximo 75 mm.

35 El enfriamiento, conocido también como apagado, de los filamentos fluidos después de salir del espacio de aire para formar filamentos de gel que contienen disolvente, puede realizarse por cualquier método conocido en la técnica, como por ejemplo en una corriente de gas y/o en un baño de enfriamiento líquido. Preferiblemente, la temperatura a la que se enfrían los filamentos fluidos es como máximo 80°C, más preferiblemente como máximo 60°C, muy preferiblemente como máximo 40°C, preferiblemente al menos 1°C, más preferiblemente al menos 5°C, aún más preferiblemente al menos 10°C, y muy preferiblemente al menos 15°C.

40 Por espacio de aire se conoce la longitud recorrida por los filamentos fluidos antes que los filamentos fluidos se conviertan en filamentos de gel que contienen disolvente si se aplica enfriamiento con gas, o la distancia entre la cara de la hilera y la superficie del líquido de enfriamiento en el baño de enfriamiento líquido.

45 Como se utiliza en esta memoria, el término "filamento de gel" se refiere a un filamento que, después del enfriamiento, desarrolla una red continua de UHMWPE hinchada con el disolvente de hilado. Una indicación de la conversión del filamento fluido en el filamento de gel y la formación de la red continua de UHMWPE puede ser el cambio en la transparencia del filamento después del enfriamiento de un filamento de UHMWPE translúcido a un filamento sustancialmente opaco, es decir, el filamento de gel.

50 En el proceso de la invención, los filamentos de gel se someten a un paso de eliminación de disolvente para formar filamentos sólidos, antes, durante o después del estirado de los filamentos sólidos. La cantidad de disolvente de hilado residual, en lo sucesivo disolvente residual, que queda en los filamentos sólidos después del paso de eliminación puede variar dentro de límites amplios, estando comprendido preferiblemente el disolvente residual en un porcentaje en peso de como máximo 15% de la cantidad inicial de disolvente en la solución de UHMWPE, más preferiblemente en un porcentaje en peso de como máximo 10%, y muy preferiblemente en un porcentaje en peso de como máximo 5%. La cantidad de disolvente de hilado residual que queda de los filamentos sólidos después del paso de eliminación puede describirse también con relación al peso total del hilo que incluye UHMWPE y disolvente.

55 En este caso, el disolvente residual es preferiblemente como máximo 15% en peso del peso total del hilo, más

preferiblemente como máximo 10% en peso del peso total del hilo, and muy preferiblemente como máximo 5% en peso del peso total del hilo. El proceso de eliminación del disolvente puede realizarse por métodos conocidos, por ejemplo por evaporación cuando se utiliza un disolvente de hilado relativamente volátil, v.g. decalina, para preparar la solución de UHMWPE, o por utilización de un líquido de extracción, v.g. cuando se utiliza parafina, o por una combinación de ambos métodos. Líquidos de extracción adecuados son líquidos que no causan cambios significativos en la estructura de las fibras de gel de UHMWPE, y preferiblemente aquéllos de los cuales puede separarse el disolvente de hilado para reciclado.

El estirado de los filamentos sólidos puede realizarse según cualquier método conocido en la técnica y en al menos un paso de estirado con una ratio de estirado $DR_{sólido}$ de al menos 4. Más preferiblemente, $DR_{sólido}$ es al menos 7, aún más preferiblemente al menos 10, todavía más preferiblemente al menos 15, todavía más preferiblemente al menos 20, aún más preferiblemente al menos 30, muy preferiblemente al menos 40. Para reducir el riesgo de rotura de los filamentos, la ratio de estirado $DR_{sólido}$ es preferiblemente como máximo 150, preferiblemente como máximo 100, más preferiblemente como máximo 75, tal como por ejemplo como máximo 50. De modo más preferible, el estirado de los filamentos sólidos se realiza en al menos dos pasos, aún más preferiblemente en al menos tres pasos. Preferiblemente, cada paso de estirado se lleva a cabo a una temperatura diferente que se selecciona preferiblemente para alcanzar la ratio de estirado deseada sin la aparición de rotura de filamentos. Si el estirado de los filamentos sólidos se realiza en más de un paso, $DR_{sólido}$ se calcula multiplicando la ratio de estirado alcanzadas para cada paso de estirado sólido individual. El estirado de los filamentos sólidos se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura comprendida entre 110 y 170°C, más preferiblemente entre 120 y 160°C, muy preferiblemente entre 130 y 155°C. La temperatura puede tener también un perfil creciente comprendido preferiblemente entre 120 y 155°C.

En una realización preferida, después del enfriamiento de los filamentos de gel en un baño de enfriamiento líquido, dichos filamentos se introdujeron en un horno ajustado a una temperatura comprendida preferiblemente entre 110 y 145°C, más preferiblemente entre 130 y 140°C, donde el disolvente se eliminaba por evaporación mientras se estiraban los filamentos con una ratio de estirado de al menos 2, más preferiblemente al menos 4, muy preferiblemente al menos 6, de tal modo que salen del horno filamentos sólidos. En este paso, la ratio de estirado es preferiblemente menor que 50, más preferiblemente menor que 40, todavía más preferiblemente menor que 30, por ejemplo menor que 15. Los filamentos sólidos se estiran luego preferiblemente en un segundo paso en un segundo horno ajustado a una temperatura comprendida preferiblemente entre 140 y 165°C, más preferiblemente entre 150 y 155°C con una ratio de estirado de al menos 6, más preferiblemente al menos 10, muy preferiblemente al menos 15. En el segundo paso, la ratio de estirado es preferiblemente menor que 50, más preferiblemente menor que 40, aún más preferiblemente menor que 30, por ejemplo menor que 20.

Opcionalmente, el proceso de la invención puede comprender también un paso de eliminación del disolvente residual de hilado de los filamentos de UHMWPE hilados en gel de la invención, preferiblemente, siendo dicho paso subsiguiente al paso de estirado sólido. En una realización preferida, el disolvente residual de hilado que queda en los filamentos de UHMWPE hilados en gel de la invención se elimina poniendo dichos filamentos en un horno a vacío a una temperatura de preferiblemente como máximo 148°C, más preferiblemente como máximo 145°C, y muy preferiblemente como máximo 135°C. Preferiblemente, el horno se mantiene a una temperatura de al menos 50°C, más preferiblemente al menos 70°C, muy preferiblemente al menos 90°C. Más preferiblemente, la eliminación del disolvente residual de hilado se lleva a cabo mientras se mantienen los filamentos en tensión, es decir se evita el aflojamiento de los filamentos.

Preferiblemente, los hilos multifilamento de UHMWPE hilados en gel de la invención al final del paso de eliminación del disolvente comprenden disolvente de hilado en una cantidad inferior a 800 ppm. Más preferiblemente, dicha cantidad del disolvente de hilado es inferior a 600 ppm, aún más preferiblemente inferior a 300 ppm, y muy preferiblemente inferior a 100 ppm.

Sorprendentemente, se encontró también que era posible aplicar una mayor ratio de estirado total (DR_{total}) a los filamentos de UHMWPE con dtex ultra-bajo de la invención sin la aparición de roturas, en comparación con la DR_{total} consignada previamente en la técnica anterior. Por DR_{total} se entiende en esta memoria la multiplicación de las ratios de estirado aplicadas en las diferentes etapas del proceso de la invención, es decir las ratios de estirado aplicadas a los filamentos fluidos, en gel y sólidos. Según ello, $DR_{total} = DR_{fluido} \times DR_{gel} \times DR_{sólido}$.

Preferiblemente la DR_{total} es al menos 9.000, más preferiblemente al menos 12.000, aún más preferiblemente al menos 15.000, todavía más preferiblemente al menos 18.000, aún más preferiblemente al menos 20.000, todavía más preferiblemente al menos 25.000, muy preferiblemente al menos 30.000. En una realización, la DR_{total} es como máximo 60.000, preferiblemente como máximo 50.000, más preferiblemente como máximo 40.000, tal como, por ejemplo, como máximo 35.000.

La ventaja de la aplicación de dicha DR_{total} alta en el proceso de la invención es que se obtienen hilos multifilamento de UHMWPE que tienen una resistencia a la tracción mayor aún. Una ventaja adicional es que el dtex de los filamentos que comprenden dicho hilo se reduce aún más.

5 La invención se refiere adicionalmente a un hilo multifilamento de UHMWPE que tiene una resistencia a la tracción de al menos 3,5 GPa y que comprende filamentos que tienen un dtex de como máximo 0,5 y.

10 Por filamento se entiende en esta memoria un cuerpo alargado, es decir un cuerpo que tiene una longitud mucho mayor que sus dimensiones transversales, de secciones transversales regulares o irregulares y que tiene longitudes continuas y/o discontinuas. Un hilo como el utilizado en esta memoria incluye una pluralidad de filamentos. El hilo según la invención puede ser un hilo retorcido o trenzado. En el contexto de la presente invención, debe entenderse que un hilo es un hilo hilado en gel.

15 Preferiblemente, los filamentos que comprenden los hilos de UHMWPE de la invención tienen un dtex de como máximo 0,45, más preferiblemente como máximo 0,4, aún más preferiblemente como máximo 0,35, todavía más preferiblemente como máximo 0,3, todavía más preferiblemente como máximo 0,25, todavía más preferiblemente como máximo 0,2, todavía más preferiblemente como máximo 0,15, y muy preferiblemente como máximo 0,1. Preferiblemente, los filamentos de UHMWPE tienen un dtex de al menos 0,01, más preferiblemente de al menos 0,03, aún más preferiblemente de al menos 0,06, y muy preferiblemente de al menos 0,09. El dtex de dichos filamentos puede alcanzarse con el proceso de la invención por selección de una DR_{fluido} y/o $DR_{sólida}$ mayores.

20 La resistencia a la tracción de los hilos de UHMWPE de la invención es preferiblemente al menos 3,7 GPa, más preferiblemente al menos 4,0 GPa, aún más preferiblemente al menos 4,3 GPa, todavía más preferiblemente al menos 4,5 GPa, todavía más preferiblemente al menos 5,0 GPa, aún más preferiblemente al menos 5,5 GPa, y muy preferiblemente al menos 6 GPa. Resistencias a la tracción dentro de los intervalos expuestos pueden obtenerse v.g. por aumento de la DR_{total} .

25 Preferiblemente, el módulo de tracción de los hilos de UHMWPE de la invención es al menos 100 GPa, más preferiblemente al menos 130 GPa, aún más preferiblemente al menos 160 GPa, y muy preferiblemente al menos 190 GPa.

Las ventajas de los hilos de UHMWPE de la invención cuando se comparan con hilos de UHMWPE conocidos que contienen un número igual de filamentos de UHMWPE son resultado de sus dimensiones transversales y sus propiedades mecánicas mejoradas o de la combinación de propiedades mecánicas, como por ejemplo resistencia a la tracción y/o módulo elástico.

30 Sorprendentemente, se encontró que los hilos de UHMWPE de la invención presentan ventajas cuando se utilizan en artículos semi-acabados y de uso final. Dichos artículos, en particular telas, que contienen los hilos de UHMWPE de la invención exhiben sorprendentemente una absorción acústica incrementada. Sin quedar ligados por teoría alguna, los inventores creen que los filamentos de dtex ultra-bajo que forman dichos hilos crean una estructura eficaz de microcanales de aire que hace posible una permeabilidad al aire óptima requerida para absorber energía
35 sónica. Una ventaja adicional resultante de la presencia de los microcanales de aire es que dichos artículos presentan adicionalmente un aislamiento térmico incrementado.

Así pues, la invención se refiere también a diversos artículos semi-acabados y de uso final que contienen los hilos de UHMWPE de la invención.

40 En particular, la invención se refiere a una tela que comprende los hilos de la invención. La tela puede ser de cualquier construcción conocida fabricada a partir de hilos, v.g. tejida, de punto, no tejida, v.g. fieltro y análogas.

45 La invención se refiere también a dispositivos médicos, que contienen el hilo de UHMWPE de la invención. Especialmente para aplicaciones médicas en las que se desean cables delgados pero que tengan una resistencia a la tracción elevada, el hilo de UHMWPE de la invención ha demostrado ser particularmente ventajoso. Preferiblemente, los dispositivos médicos contienen el hilo de UHMWPE de la invención, comprendiendo dicho hilo filamentos que tienen un contenido residual de disolvente en una cantidad inferior a 800 ppm, siendo más preferiblemente dicha cantidad inferior a 600 ppm, aún más preferiblemente inferior a 300 ppm, y muy preferiblemente inferior a 100 ppm.

50 La invención se refiere de modo más particular a un producto de reparación quirúrgica y de modo aún más particular a un material de sutura y un cable médico que comprende los hilos de UHMWPE de la invención. Se encontró que el material de sutura y el cable médico de la invención poseen una resistencia de nudo muy satisfactoria. Se encontró también que estos dispositivos poseen una retención incrementada de sus propiedades mecánicas. Asimismo su flexibilidad se incrementaba, impartiendo a dicho material de sutura y cable del mismo propiedades de manipulación mejoradas.

La invención se refiere adicionalmente a un injerto vascular que comprende los hilos de UHMWPE de la invención. Tales injertos vasculares se utilizan por ejemplo para reemplazar, puentear o reforzar secciones dañadas o lesionadas de una vena o arteria. Se encontró que los injertos vasculares de la invención poseen, además de sus excelentes valores de resistencia a la tracción, una buena permeabilidad al oxígeno, características de crecimiento interno de tejido, así como facilidad de manipulación. Preferiblemente, los injertos vasculares de la invención están hechos de hilos de UHMWPE de la invención, continuos de punto o tejidos.

La invención se refiere adicionalmente a un dispositivo médico en la forma de una malla que comprende los hilos de UHMWPE de la invención. La ventaja de una malla de este tipo es que pueden hacerse más delgados que las mallas conocidas. Preferiblemente, la malla de la invención está entretejida por un proceso que entrelaza cada unión del hilo de UHMWPE y que proporciona elasticidad en ambas direcciones. Esta construcción permite que la malla se corte en cualquier forma o tamaño deseado sin deshilacharse, y adicionalmente, la propiedad elástica bi-direccional permite adaptación a las diversas tensiones encontradas en el cuerpo.

Otro tipo de dispositivo médico, que puede comprender ventajosamente el hilo según la invención, son las válvulas implantables, tales como válvulas cardíacas. Ejemplos de fabricación y estructuras de tales válvulas se describen por ejemplo en EP 08014686.3, incorporada en esta memoria por referencia.

La invención se refiere también a un cordón que contiene el hilo de UHMWPE de la invención. Preferiblemente, al menos 50% del peso total de las fibras utilizadas para fabricar el cordón está constituido por los hilos de UHMWPE según la invención. Más preferiblemente, el cordón contiene al menos 75% en peso de hilos de UHMWPE de la invención, aún más preferiblemente al menos 90% en peso, y muy preferiblemente el cordón contiene 100% en peso de hilos de UHMWPE de la invención. El porcentaje en peso restante de los hilos en el cordón según la invención, puede contener hilos que comprenden filamentos hechos de otros materiales adecuados para fabricación de filamentos como por ejemplo metal, nailon, poliéster, aramida, otros tipos de poliolefina y análogos, o combinaciones de los mismos. La ventaja del cordón de la invención es que proporciona la misma resistencia a la tracción que un cordón conocido para peso inferior.

La invención se refiere también a artículos compuestos que contienen el hilo de UHMWPE según la invención.

En una realización preferida, el artículo compuesto contiene al menos una monocapa que comprende los hilos de UHMWPE de la invención. El término monocapa se refiere a una capa de hilos o hebras que contienen hilos en un solo plano. La monocapa es preferiblemente una monocapa unidireccional, es decir una monocapa que comprende hilos orientados unidireccionalmente, es decir hilos en un plano que están esencialmente orientados en paralelo. La ventaja de la utilización de los hilos de la invención para obtener una monocapa de este tipo es que pueden obtenerse monocapas más delgadas que las monocapas conocidas que comprenden hilos regulares de UHMWPE.

En una realización preferida adicional, el artículo compuesto es un artículo compuesto multiestratificado que contiene una pluralidad de monocapas unidireccionales, estando rotada la dirección de las fibras en cada monocapa preferiblemente en un cierto ángulo con respecto a la dirección de las fibras en una monocapa adyacente. Preferiblemente, el ángulo es al menos 30°, más preferiblemente al menos 45°, aún más preferiblemente al menos 75°, y muy preferiblemente el ángulo es aproximadamente 90°.

Artículos compuestos, y en particular artículos compuestos multiestratificados han resultado ser muy útiles en aplicaciones balísticas, v.g., blindajes corporales, cascos, paneles de protección duros y flexibles, paneles para inserciones o blindaje de vehículos y análogos. Por tanto, la invención se refiere también a artículos de resistencia balística como los enumerados anteriormente en esta memoria que contienen los hilos de UHMWPE de la invención.

En una realización preferida de la invención, el artículo compuesto está esencialmente exento de material matriz, tal como adhesivo o resina, para unir los hilos de UHMWPE unos con otros. En esta realización, el hilo se une por prensado del hilo y/o capas a temperatura y durante un tiempo suficiente para que tenga lugar la unión. Dicha unión puede implicar al menos fusión parcial de las fibras de UHMWPE.

Se observó también que los hilos de UHMWPE de la invención que exhiben la combinación singular arriba mencionada de propiedades son adecuados para uso en otras aplicaciones, como por ejemplo sedales de pesca y redes de pesca, redes de suelo, redes de carga y cortinas, líneas de cometas, seda dental, cuerdas de raquetas de tenis, lonas (v.g., lonas para tiendas de campaña), cinchas, separadores de baterías, condensadores, vasijas a presión, mangueras, equipo de automoción, cintas de transmisión de potencia, materiales de construcción de edificios, artículos resistentes al corte y a la ..., y artículos resistentes a la incisión y la abrasión, guantes protectores, equipo compuesto para deportes tales como esquíes, cascos, kayaks, canoas, bicicletas y cascos y repuestos para barcos, conos de altavoz, aislantes eléctricos de alta eficiencia, cúpulas, y análogos. Por tanto, la invención se refiere también a las aplicaciones arriba enumeradas que contienen los hilos de UHMWPE de la invención.

La invención se explicará adicionalmente por los ejemplos y experimento comparativo siguientes.

Métodos:

5 IV: la viscosidad intrínseca se determina según el método PTC-179 (Hercules Inc., revisado en fecha 29 de abril de 1982) a 135°C en decalina, siendo el tiempo de disolución 16 horas, con DBPC como antioxidante en una cantidad de 2 g/l de solución, por extrapolación de la viscosidad como se mide a diferentes concentraciones hasta concentración cero;

Dtex: se midió el dtex del filamento por pesada de 100 metros de filamento. El dtex de filamento se calculó dividiendo el peso en miligramos por 10;

Propiedades de tracción:

- 10 • La resistencia a la tracción (o resistencia) y el módulo de tracción (o módulo) se definen y se determinan a la temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 20°C, sobre hilos multifilamento como se especifican en ASTM D885M utilizando una longitud de calibre nominal de la fibra de 500 mm, una velocidad de cruceta de 50%/min y pinzas Instron 2714, de tipo "Fibre Grip D5618C". Sobre la base de la curva medida tensión-deformación, el módulo se determina como el gradiente entre 0,3 y 1% de deformación. Para el cálculo del
- 15 módulo y la resistencia, las fuerzas de tracción medidas se dividen por el título, como se determina por pesada de 10 metros de hilos; los valores en GPa se calculan suponiendo una densidad de 0,97 g/cm³.

Cadenas laterales: El número de cadenas laterales en una muestra de UHMWPE se determina por FTIR sobre un film de 2 mm de grosor moldeado por compresión, por cuantificación de la absorción a 1375 cm utilizando una curva de calibración basada en medidas de NMR (como en, v.g., EP 0 2691 51).

EJEMPLO COMPARATIVO

20 Se fabricó una solución al 9% en peso en decalina de un homopolímero de UHMWPE, teniendo el UHMWPE menos de 1 grupo lateral por cada 1000 átomos de carbono y un IV de 15,2 dl/g.

Se utilizó una extrusora de tornillos gemelos con 25 mm, que estaba equipada con una bomba de engranajes. La solución de UHMWPE se hiló a una temperatura de 180°C a través de una placa giratoria que tenía 64 orificios de hilado en una atmósfera de nitrógeno con una tasa de 1,5 g/min por orificio.

25 Los orificios de hilado tenían un canal cilíndrico inicial con un diámetro de 3 mm y longitud/diámetro de 20, seguido por una zona de contracción cónica con un ángulo de cono de 60° que terminaba en un canal cilíndrico con un diámetro de 1 mm y longitud/diámetro de 10. Según ello, $DR_{sp} = 9 (3^2/1^2)$.

30 Los filamentos fluidos entraron en un baño de agua mantenido a aproximadamente 30°C y con un flujo de agua de aproximadamente 70 litros/hora perpendicular a la entrada de los filamentos en el baño. Los filamentos fluidos se recogieron a una tasa tal que se aplicaba una ratio de estirado DR_{ag} de aproximadamente 42 a los filamentos fluidos en el espacio al aire de 27 mm. La ratio de estirado fluido total DR_{fluido} era aproximadamente 378. Los filamentos de gel se sometieron a una ratio de estirado DR_{gel} de 1.1 y el disolvente se eliminó después de ello para formar partículas sólidas que tenían un contenido de disolvente de aproximadamente 1% en peso de la cantidad inicial de disolvente en la solución de UHMWPE.

35 Subsiguientemente, los filamentos de gel entraron en un horno a 135°C en el que tuvo lugar la evaporación del disolvente y se estiraron en el mismo con una ratio de estirado $DR_{sólido 1}$ de 4. Los filamentos sólidos entraron subsiguientemente en un segundo horno que se estiraba con una ratio de estirado $DR_{sólido 2}$ de 5 a una temperatura de 153°C.

40 La ratio total de estirado $DR_{total} (= DR_{fluido} \times DR_{gel} \times DR_{sólido 1} \times DR_{sólido 2})$ ascendía a 7560. Los parámetros del proceso arriba detallado junto con las propiedades del hilo obtenido se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 1-7

Se repitió el Experimento Comparativo con las variaciones que se presentan en la Tabla 1. Los parámetros no registrados se mantuvieron en los mismos valores que los consignados en el Experimento Comparativo.

Tabla 1

	n	UHMIW		DR _{ag}	DR _{fluido}	DR _{sólido 1}	DR _{sólido 2}	DR _{total}	a	Resistencial	Módulo	X
		Conc. solución UHMWPE	Conc. solución UHMWPE									
		[%]	[%]									
Comp./Exp. Comp.			42	378	4	5	7560	1.84	37.5	3.19		
Ex 1 Ej. 1		5	50.2	452	4	5	9944	4.6	137.9	0.26		
Ex 2 Ej. 2		5	62.7	565	5	6	18645	4.6	159.5	0.22		
Ex 3 Ej. 3		7	62.7	565	4	5.5	13673	4.2	119.1	0.4		
Ex 4 Ej. 4		7	62.7	565	4	6	14916	4.1	130	0.32		
Ex 5 Ej. 5		9	83.6	753	4	8	26505	4.5	133.9	0.39		
Ex 6 Ej. 6		5	83.6	753	4	6.5	21535	5.2	190.7	0.14		
Ex 7 Ej. 7		5	62.7	565	4	10	24860	5.3	188.4	0.11		

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hilado en gel de hilos de UHMWPE de alta resistencia a la tracción que comprenden filamentos de dtex ultra-bajo, comprendiendo el proceso los pasos de:
 - a) preparación de una solución de un UHMWPE en un disolvente;
 - 5 b) hilado a través de una hilera y en un espacio de aire de la solución del paso a) para formar filamentos fluidos, conteniendo la hilera orificios de hilado múltiples y en donde cada orificio de hilado comprende al menos una zona con una disminución gradual de diámetro y en donde el diámetro aguas abajo del orificio de hilado del que es expedida la solución al espacio de aire está comprendido entre 0,1 y 1,5 mm;
 - 10 c) estirado de los filamentos fluidos con una ratio de estirado fluido $DR_{fluido} = DR_{sp} \times DR_{ag}$, en donde DR_{sp} y DR_{ag} son las ratios de estirado en los orificios de hilado y en el espacio de aire, respectivamente; y
 - d) enfriamiento de los filamentos fluidos para formar filamentos de gel que contienen disolvente; y
 - e) retirada al menos parcial del disolvente remanente de los filamentos de gel para formar filamentos sólidos, antes, durante o después del estirado de los filamentos sólidos con una ratio de estirado $DR_{sólido}$ de al menos 4,
 - 15

caracterizado por que los filamentos fluidos se estiran por una ratio de estirado fluido DR_{fluido} de al menos 450, con la condición de que DR_{ag} es al menos 30,
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde DR_{sp} está comprendida entre 5 y 20, y DR_{ag} se selecciona para dar una DR_{fluido} de al menos 450,
- 20 3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde DR_{fluido} es al menos 500,
4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde $DR_{total} = DR_{fluido} \times DR_{gel} \times DR_{sólido}$ es al menos 9000,
5. Un hilo multifilamento de UHMWPE que tiene una resistencia a la tracción de al menos 3,5 GPa, y que comprende filamentos que tienen un dtex de 0,5 como máximo,
- 25 6. El hilo de la reivindicación 5, que tiene un módulo de al menos 100 GPa,
7. Una tela que comprende los hilos de cualquiera de las reivindicaciones 5-6,
8. Un material de sutura, cable, válvula implantable, injerto vascular o malla médicos, que comprende los hilos de cualquiera de las reivindicaciones 5-6,
9. Artículos compuestos que comprenden los hilos de cualquiera de las reivindicaciones 5-6,
- 30 10. Artículos antibalísticos que comprenden los hilos de cualquiera de las reivindicaciones 5-6,